

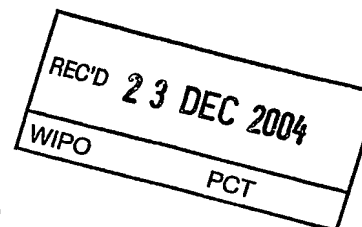
25.11.2004



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets



Bescheinigung

Certificate

Attestation

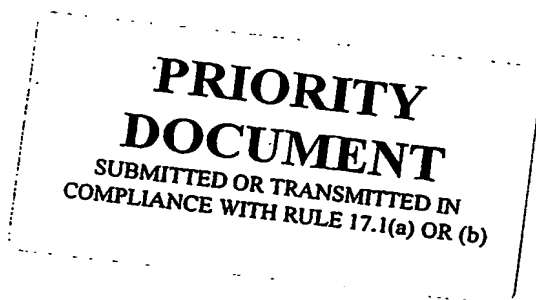
Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03027959.0



Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 03027959.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 05.12.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Spezialitätenchemie
Pfersee GmbH
Rehlinger Strasse 1
86462 Langweid a.L.
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von Faserprodukten

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

B27K/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von Faserprodukten

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung von Faserprodukten:

Es ist bekannt, Faserprodukte wie z.B. Faserplatten oder -matten oder Vorstufen von Faserprodukten mit bestimmten Produkten zu behandeln, um ihnen erwünschte Eigenschaften zu verleihen. So beschreibt beispielsweise R.M. Rowell in „Proceedings, International Workshop on Frontiers of Surface Modification and Characterization of Lignocellulosic Fibers“ (Schweden 30. – 31. Mai 1996) (ISBN 91-7197-593-4) die chemische Modifizierung von Lignocellulosen. Die DE-A 30 03 648 und DE-A 42 44 194 beschreiben die Verwendung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte bei der Papierherstellung.

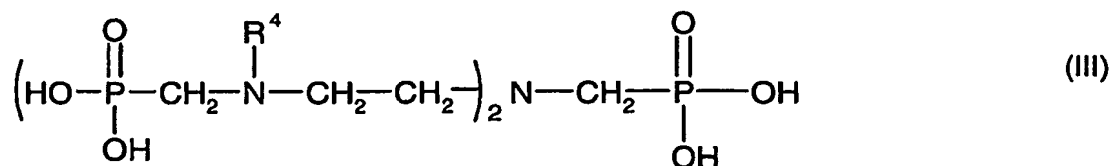
15 Die EP-A 542 071 beschreibt Holzschutzmittel, welche Kupfersalze enthalten und welche zusätzlich Polyethylenimin und/oder Phosphonsäure enthalten können.

Aus S.C. Juneja, „Stable and Leach-Resistant Fire Retardants for Wood“ in „Forest Products Journal“, Vol 22, Nr. 6 (1972) S. 17 – 23, geht die flammhemmende Behandlung von Holzmaterialien hervor. S. Ishihara und T. Maku berichten in „Wood Research“, No. 72 (1972) S. 72 bis
20 89 über die flammhemmende Behandlung von Holz und Filterpapier mit kationischen Produkten.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Behandlung von Faserprodukten sind nicht optimal, wenn es darum geht, Cellulosefasern enthaltende Produkte flammhemmend auszurüsten. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Cellulose enthaltenden Faserprodukte nach
25 einem Nassverfahren zu Faserplatten oder Fasermatten weiterverarbeitet werden. Vielfach lässt sich hierbei mit bekannten Verfahren eine genügende flammhemmende Ausrüstung nicht erzielen. Dies kann unter anderem daran liegen, dass es nicht gelingt, eine genügende Menge des flammhemmend wirksamen Produkts an das Fasermaterial zu binden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zu entwickeln, um Faserprodukte flammhemmend auszurüsten, wobei insbesondere auch Faserprodukten mit hohem Anteil an Cellulosefasern, die nach einem Nassverfahren hergestellt wurden, gute flammhemmende Wirkungen verliehen werden können. Bei Nassverfahren sind nämlich die Probleme oft größer als bei Trockenverfahren, sodaß bei bekannten Naßverfahren die Gefahr besteht, dass die flammhemmend wirksame Komponente im Verlauf der Herstellung des Faserprodukts ausgewaschen wird. In diesem Fall tritt normalerweise eine Verschlechterung der flammhemmenden Eigenschaften des Endartikels ein.

- Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung eines Faserprodukts, welches 20 bis 100 Gew% Cellulosefasern enthält, bezogen auf das Gewicht des wasserfreien Faserprodukts, wobei man das Faserprodukt oder vorzugsweise eine Vorstufe davon nacheinander oder gleichzeitig mit einer Komponente A und einer Komponente B behandelt, wobei Komponente A ein verzweigtes Polyethylenimin ist, das primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen enthält und das ein Gewichtsmittel des Molgewichts im Bereich von 5.000 bis 1.500.000, vorzugsweise 10.000 bis 1.000.000, besitzt und bei dem das zahlenmäßige Verhältnis von sekundären Aminogruppen zu primären Aminogruppen im Bereich von 1,00 : 1 bis 2,50 : 1 und das zahlenmäßige Verhältnis von sekundären Aminogruppen zu tertiären Aminogruppen im Bereich von 1,20 : 1 bis 2,00 : 1 liegt, oder wobei Komponente A ein Gemisch solcher Polyethylenimine ist, wobei Komponente B eine Phosphonsäure der Formel (I), (II) oder der Formel (III) ist



wobei in den Formeln (I), (II) oder (III) in bis zu 50 % der an Phosphor gebundenen OH-Gruppen das Wasserstoffatom durch ein Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe substituiert

sein kann, wobei jedoch vorzugsweise 100 % dieser OH-Gruppen in nicht-neutralisierter Form vorliegen,

oder wobei Komponente B ein Gemisch von Verbindungen ist, die aus Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) ausgewählt sind,

5 wobei

y die Werte 0, 1 oder 2 annehmen kann und vorzugsweise den Wert 0 besitzt,

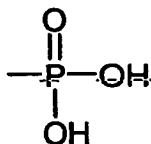
R¹ für H oder OH steht,

R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest steht, der 1 bis 7 Kohlenstoffatome enthält,

wenn R¹ = OH ist und 3 bis 7 Kohlenstoffatome enthält, wenn R¹ = H ist

10 wobei

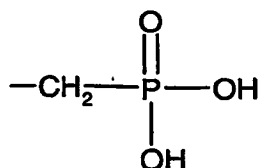
R² für



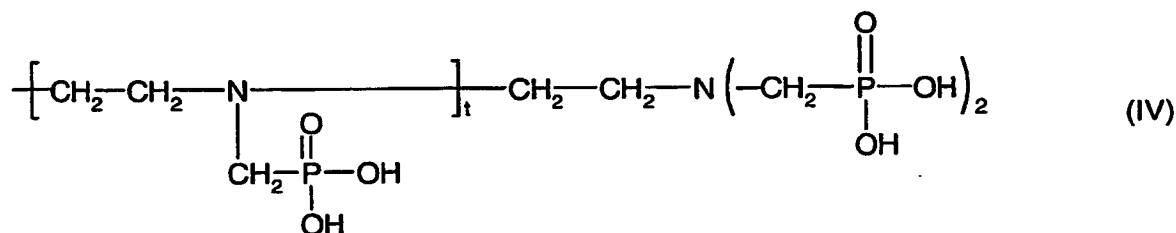
steht,

wobei R³ für H oder R², vorzugsweise für R² steht und wobei

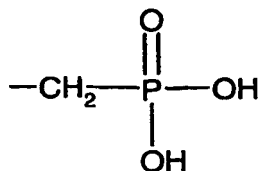
alle Reste R⁴ unabhängig voneinander für H oder für



15 oder für einen Rest der Formel (IV) stehen



wobei es bevorzugt ist, wenn 50 bis 100 % aller anwesenden Reste R⁴ für



stehen,

wobei t 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 ist.

5 Im Rahmen der hier beschriebenen Erfindung werden unter Faserprodukten Produkte verstan-
den, welche 20 bis 100 Gewichts-% Cellulosefasern enthalten. Dieser Bereich für den Gehalt
an Cellulosefasern bezieht sich auf das wasserfreie Faserprodukt. Die Faserprodukte können
Fertigprodukte sein, wie z.B. Papier, Pressplatten (z.B. Medium-Density-Fibreboards oder High-
Density-Fibreboards), welche in der Möbel-, Verpackungsindustrie, im Baugewerbe und im Au-
tomobilbau eingesetzt werden können. Solche Faser- bzw. Pressplatten enthalten häufig neben
10 Fasern noch ein fixierendes Bindemittel, wobei die Fasern die Komponente sind, welche die
Festigkeit der Pressplatten bestimmt. Das hier vorgestellte erfindungsgemäße Verfahren wird
vorzugsweise zur Erzielung flammhemmender Eigenschaften solcher Faserplatten bzw. Press-
platten verwendet. Für viele Verwendungszwecke solcher Pressplatten werden flammhemmen-
de Eigenschaften gefordert. Zur Herstellung solcher Faserplatten können Cellulosefasern mit
15 Zusatzmitteln wie Bindeharzen oder Hydrophobiermitteln vermischt werden, gegebenenfalls
wird Wasser hinzugefügt, um eine wässrige Fasersuspension zu erhalten. Das so erhaltene
Gemisch wird geformt, getrocknet und unter Einwirkung von Hitze und Druck zu Platten ver-
presst.

Obwohl prinzipiell das erfindungsgemäße Verfahren auch am fertigen Endprodukt durchgeführt
20 werden kann, besteht eine bevorzugte Ausführungsform darin, es während des Herstellungs-
prozesses der fertigen Faserprodukte durchzuführen, also an einer Vorstufe des fertigen Faser-
produkts. Diese Vorstufe ist vorzugsweise eine wässrige Suspension, welche Cellulosefasern
und gegebenenfalls weitere Zusätze z.B. solche der oben erwähnten Art enthält. Solche Faser-
suspensionen können im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielswei-
25 se Vorstufen bei der Papierherstellung sein. Vorzugsweise sind sie aber Vorstufen bei der Her-
stellung von Faserplatten oder Fasermatten.

Die Verarbeitung solcher wässrigen Suspensionen von Cellulosefasern zu Faserplatten, z.B.
Pressplatten oder Dämmplatten erfolgt nach dem sogenannten Nassverfahren. Insbesondere
bei Nassverfahren dieser Art ist das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft anwendbar, wobei
30 die wässrige Fasersuspension, z.B. eine Pulpe (engl. pulp) mit den Komponenten A und B be-
handelt wird. Hierbei wird beispielsweise die Fasersuspension auf ein Filtersieb gegossen, wo-
bei eine dünne Schicht gebildet wird, ausgehend von der das fertige Faserprodukt durch Trock-
nen und Pressen unter Hitze- und Druckeinwirkung hergestellt wird.

Die genannte Fasersuspension (Vorstufe), die Cellulosefasern, Wasser und gegebenenfalls die

oben genannten weiteren Komponenten enthält, besteht im Normalfall zu 0,3 bis 15 Gew% aus Cellulosefasern, vorzugsweise zu 0,5 bis 1,5 Gew%. Dieser Anteil an Cellulosefasern muß so bemessen sein, dass das fertige Faserprodukt nach Entfernung des Wassers 20 bis 100 Gew% Cellulosefasern enthält, bezogen auf das Faserprodukt ohne Wasser und ohne die Komponenten A und B.

Es ist vorteilhaft, nicht an dem fertigen Faserprodukt (Faserplatte, Papier) das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, sondern an einer Vorstufe davon. Diese Vorstufe ist ein Cellulosefasern-enthaltendes Produkt, das während der Herstellung des fertigen Faserprodukts gebildet und zu dem fertigen Faserprodukt weiterverarbeitet wird. Insbesondere sind wässrige Cellulosefasersuspensionen als Vorprodukte für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gut geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren nicht am fertigen Faserprodukt durchzuführen (obwohl dies auch in gewissen Fällen möglich ist), sondern an einem Vorprodukt der genannten Art, ist deshalb von Vorteil; weil hierdurch im Normalfall ein effektiverer Flammenschutz erreicht wird. Man nimmt an, dass dies daran liegt, dass in diesem Fall eine bessere Bindung der Komponente A und/oder B an die Cellulosefasern erreicht wird, begünstigt durch die nachfolgende Einwirkung von Hitze und Druck.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefasern des Faserprodukts zum Teil oder vollständig in Form von Lignocellulose-enthaltenden Fasern vorliegen. Lignocellulose ist ein pflanzlicher Materialverbund aus Cellulose, Polyosen und Lignin.

Die chemische Zusammensetzung von Lignocellulose-enthaltenden Fasern ist beschrieben in der eingangs genannten Literaturstelle (R.M. Rowell, ISBN 91-7197-593-4), 2. Seite, „Features of Lignocellulosics“, ferner in der EP-A 406 783.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Faserprodukt oder, was bevorzugt ist, eine Vorstufe davon, nacheinander oder gleichzeitig mit einer Komponente A und einer Komponente B behandelt. Es können also A und B gleichzeitig aufgebracht werden, z.B. in Form eines Gemischs, das die Komponenten A und B enthält. Diese Methode ist jedoch weniger bevorzugt und sogar in vielen Fällen nicht geeignet. Vorteilhafter ist es vielmehr, die Komponenten A und B nacheinander aufzubringen, wobei es ferner bevorzugt ist, die Komponente A (Polyethylenimin) früher auf das Faserprodukt aufzubringen als Komponente B (Phosphonsäure). Es hat sich nämlich herausgestellt, dass in vielen Fällen mit dieser Vorgehensweise eine effektivere flammhemmende Wirkung erzielt werden kann als mit den anderen genannten Verfahrensvarianten.

Es wurde bereits erwähnt, dass es bevorzugt ist, die Komponenten A und B nicht auf das fertige Faserprodukt aufzubringen, sondern auf eine Vorstufe davon. Diese Vorstufe ist vorzugsweise eine wässrige Suspension, welche die Cellulosefasern enthält.

In analoger Weise ist es häufig von Vorteil, wenn man die Komponente A und/oder die Kompo-

nente B nicht in reiner Form auf das Faserprodukt oder dessen Vorstufe aufbringt, sondern in Form eines Gemischs. Besonders günstig ist es, wenn man sowohl Komponente A als auch Komponente B jeweils in Form eines Gemischs aufbringt, das Komponente A bzw. Komponente B und zusätzlich Wasser enthält. So kann man Komponente A beispielsweise in Form eines Gemischs einsetzen, das 50 bis 500 Gew.teile Wasser pro 100 Gew.teile Komponente A enthält, und Komponente B in Form eines Gemischs, das 20 bis 300 Gew.teile Wasser pro 100 Gew.teile Komponente B enthält. Eines oder beide dieser Gemische können weitere Komponenten enthalten, z.B. Polymaleinsäure oder teilhydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid. Der Zusatz von teil- oder vollhydrolysiertem Polymaleinsäureanhydrid liegt, wenn ein solcher Zusatz verwendet wird, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 Gew%, bezogen auf Gesamtgemisch, das Komponente A bzw. Komponente B und Wasser enthält.

Wenn Polymaleinsäure oder teilhydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid verwendet werden, setzt man dieses vorzugsweise einem Gemisch zu, das Komponente A und Wasser enthält. Dieser Zusatz bewirkt in einer Reihe von Fällen eine Erhöhung der Permanenz des flammhemmenden Effekts. Dies könnte daran liegen, dass die zusätzliche Verwendung von teilweise oder vollständig hydrolysiertem Polymaleinsäureanhydrid zu einer besseren Fixierung der Komponente A und/oder Komponente B auf dem Faserprodukt führt.

Ferner kann es von Vorteil sein, insbesondere dann, wenn das Faserprodukt oder dessen Vorstufe 10 bis 25 % Lignin enthält, zusätzlich einen Teilester der Orthophosphorsäure auf das Faserprodukt oder dessen Vorstufe aufzubringen. Das Aufbringen dieses Teilesters kann gleichzeitig mit dem Aufbringen der Komponente A oder der Komponente B oder, was bevorzugt ist, getrennt davon in einem separaten Arbeitsgang erfolgen. Die Menge an Orthophosphorsäureteilester, die aufgebracht wird, liegt bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 Gew%, bezogen auf wasserfreies Faserprodukt bzw. wasserfreie Vorstufe. Als Phosphorsäureteilester sind unter anderem Mono- oder Diester der Orthophosphorsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente des Esters geeignet, oder Gemische solcher Mono- und Diester. Ein Beispiel hierfür ist Di-isooctyl-phosphat oder Diphenylphosphat oder Bis-(t-butyl-phenyl-)phosphat. Durch den Zusatz solcher Ester lässt sich vielfach die flammhemmende Wirkung steigern.

Vorzugsweise enthalten weder Komponente A noch Komponente B noch die Gemische aus Komponente A oder Komponente B und Wasser Metalle oder Metallverbindungen, abgesehen von unwesentlichen Verunreinigungen. Dies ist ein Vorteil aus Kosten- und aus Umweltgründen und außerdem wird dadurch vermieden, dass die fertigen Faserprodukte durch Metallionen gefärbt sind. Gegebenenfalls können zwar in Komponente B in bis zu 50 % der an Phosphor gebundenen Hydroxygruppen die Wasserstoffatome durch Alkalimetall- oder Ammoniumionen ersetzt sein, jedoch ist dies nicht bevorzugt.

Das Aufbringen von Komponente A, Komponente B oder von einem Gemisch, das außer Komponente A oder Komponente B noch Wasser enthält, auf das Faserprodukt oder dessen Vorstufe kann nach beliebigen Methoden erfolgen. Am günstigsten ist es, eine wässrige Suspension, die Cellulosefasern enthält, als Vorstufe zu verwenden und auf diese Vorstufe ein Gemisch zu applizieren, das Wasser und Komponente A enthält und anschließend ein Gemisch, das Wasser und Komponente B enthält.

Unabhängig davon, ob die Komponenten A und B jeweils als Gemisch mit Wasser oder in reiner Form auf das Faserprodukt oder die Vorstufe aufgebracht werden, besteht eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass das Gewichtsverhältnis der auf das Faserprodukt oder auf dessen Vorstufe aufgetragenen Menge an Komponente A zur Menge an aufgetragener Komponente B im Bereich von 1 : 1,3 bis 1 : 4,0 liegt.

Die Menge an Komponente A und an Komponente B, die auf das Faserprodukt oder dessen Vorstufe aufgebracht werden, wird vorzugsweise so bemessen, dass auf dem fertigen Faserprodukt 3 bis 10 Gew% Komponente A und 7 bis 20 Gew% Komponente B vorliegen, bezogen auf wasserfreies Faserprodukt.

Die Komponente A ist ein Polyethylenimin. Wie bei Polymeren üblich, handelt es sich hierbei im Normalfall nicht um ein Produkt, das aus lauter gleichen Molekülen besteht, sondern das ein Gemisch aus Produkten unterschiedlicher Kettenlänge ist. Bei Polyethyleniminien kommt noch die aus der Literatur bekannte Tatsache hinzu, dass im Normalfall ein Gemisch verzweigter Polymerer vorliegt, dessen einzelne Moleküle sich auch noch in der Anzahl der Verzweigungseinheiten unterscheiden. Dies wird durch das unten näher erläuterte Verhältnis der Anzahl von sekundären zu primären Aminogruppen und zu tertiären Aminogruppen ausgedrückt.

Polyethylenimine sind aus der Literatur bekannte Produkte. Sie können unter anderem durch Umsetzung von 1.2-Ethylendiamin mit 1.2-Dichlorethan hergestellt werden. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man bevorzugt Polyethylenimine, die durch Polymerisation von unsubstituierten Aziridin (Ethylenimin) hergestellt werden können. Diese Polymerisation kann nach bekannten Methoden, gegebenenfalls unter Zusatz saurer Katalysatoren, z.B. Salzsäure, und gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

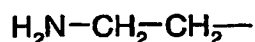
Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Polyethylenimine sind auf dem Markt erhältlich, z.B. von der Firma BASF, Deutschland (LUPASOL®-Typen und POLYMIN®-Typen) oder von der Firma Nippon Shokubai Co. Ltd., Japan.

Die US 6 451 961 B2, und die US 5 977 293 beschreiben Polyethylenimine und Verfahren zu deren Herstellung. Die dort beschriebenen Polyethylenimine können zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden, sofern sie die oben und in Anspruch 1 genannten Bedingungen erfüllen. Ferner beschreiben D.A. Tomalia et al in „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 1, Wiley N.Y. 1985, Seiten 680 – 739, geeignete Polyethy-

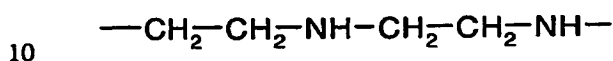
lenimine und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Polyethylenimine, ihre Herstellung und Eigenschaften werden auch in D. Horn, „Polyethylenimine-Physicochemical Properties and Applications, in „Polymeric Amines and Ammonium Salts“, Goethals E.J., Pergamon Press: Oxford, New York 1980, Seiten 333 – 355, beschrieben.

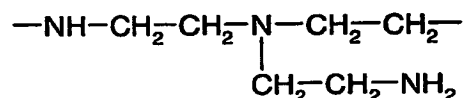
- 5 Die für das erfindungsgemäße Verfahren als Komponente A geeigneten Polyethylenimine sind verzweigt. Das heißt, dass das Polymer, welches Endgruppen der Formel



und innerhalb der Polymerkette Einheiten der Formel



aufweist, zusätzlich innerhalb der Kette noch Einheiten der Formel



- 15 enthält.

Das Polymer enthält also primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen.

- 20 Damit die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gute Effekte bezüglich flammhemmender Eigenschaften der Faserprodukte liefert, müssen die zahlenmäßigen Verhältnisse zwischen den einzelnen Aminogruppen Werte in einem bestimmten Bereich annehmen. So muß in Komponente A das Verhältnis der Anzahl sekundärer Aminogruppen zur Anzahl primärer Aminogruppen im Bereich von 1,00 : 1 bis 2,50 : 1 liegen, und das Verhältnis der Anzahl sekundärer Aminogruppen zur Anzahl tertiärer Aminogruppen im Bereich von 1,20 : 1 bis 2,00 : 1. Diese zahlenmäßigen Werte lassen sich steuern über die Parameter bei der Herstellung der Polyethylenimine.

- 25 Die in einem bestimmten Polyethylenimin oder Gemisch von Polyethylenimininen vorliegenden Werte für die genannten zahlenmäßigen Verhältnisse der verschiedenen Aminogruppen lassen sich über ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmen. Dies wird erläutert in „T. St. Pierre and M.Geckle, ^{13}C -NMR-Analysis of Branched Polyethyleneimine, J. Macromol. SCI.-CHEM., Vol. A 22 (5 - 7), Seiten 877 – 887 (1985).“.

- 30 Komponente A, die, wie bei Polymeren üblich, normalerweise ein Gemisch von Polymeren ist und aus Polyethyleniminmolekülen unterschiedlichen Molgewichts und unterschiedlichen Verzweigungsgrades besteht, besitzt ein Gewichtsmittel des Molgewichts im Bereich von 5.000 bis 1.500.000, vorzugsweise im Bereich von 10.000 bis 1.000.000. Der im Einzelfall vorliegende

Wert für dieses mittlere Molgewicht lässt sich nach Verfahren bestimmen, wie sie aus der Polymerliteratur bekannt sind, z.B. mittels Gelpermeationschromatographie und Detektion mittels Lichtstreuung. Hierzu kann man folgendermaßen vorgehen:

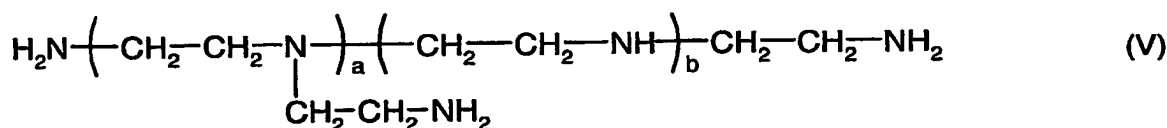
Man verwendet als Säule eine oder mehrere „PSS-Suprema“-Typen (beziehbar von „Polymer Standards Service GmbH“, Mainz, DE), die auf den vorgesehenen Molgewichtsbereich eingestellt sind; Elutionsmittel 1,5%ige Ameisensäure in Wasser; Mehrwinkel-Lichtstreuendetektor MALLS (ebenfalls beziehbar u.a. von „Polymer Standards Service“); ein interner Standard kann gegebenenfalls zusätzlich verwendet werden.

Die oben und in Anspruch 1 genannten Werte für das Gewichtsmittel des Molgewichts beziehen sich auf diese Bestimmungsmethode.

Das mittlere Molgewicht von Polyethylenimininen lässt sich steuern durch Variation der Parameter bei ihrer Herstellung.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass Komponente A ein

Polyethylenimin ist, das durch Polymerisation von Ethylenimin gebildet wird und das folgende Struktur aufweist (Formel (V))



wobei die Polymerisation gegebenenfalls sauer katalysiert wird,

wobei die einzelnen Einheiten, welche tertiäre Aminogruppen enthalten und die einzelnen Einheiten, welche sekundäre Aminogruppen enthalten, beliebig über die Polymerkette verteilt sein können,

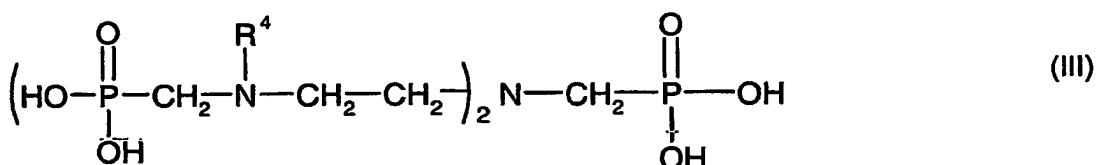
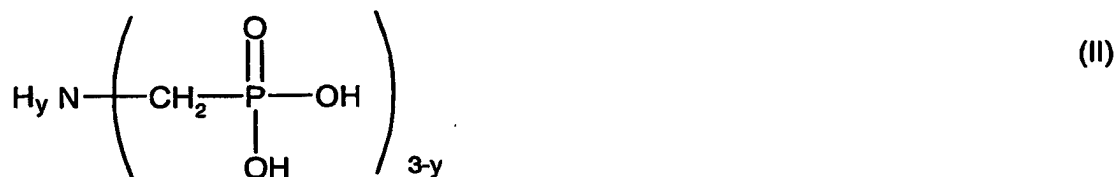
wobei

b größer als a ist und wobei a und b solche Werte besitzen, dass die in Anspruch 1 genannten Bedingungen für das Molgewicht und für die zahlenmäßigen Verhältnisse der Aminogruppen untereinander erfüllt sind

oder wobei Komponente A ein Gemisch solcher Polyethylenimine ist.

Wie erwähnt, ist Komponente A normalerweise ein Gemisch von Polyethylenimininen. Die oben genannte bevorzugte Ausführungsform besteht also im Normalfall darin, dass Komponente A ein Gemisch von Verbindungen der Formel (V) ist. Die Werte von a und b in den Verbindungen der Formel (V) müssen natürlich so gewählt werden, dass die an dem Gemisch ermittelten Werte für die zahlenmäßigen Verhältnisse der einzelnen Aminogruppen zueinander und für das mittlere Molgewicht in den oben und in Anspruch 1 genannten Bereichen liegen. Die Steuerung dieser Werte kann, wie erwähnt, über die Parameter bei der Herstellung der Polyethylenimine erfolgen.

Komponente B ist eine Phosphonsäure der Formel (I), der Formel (II) oder der Formel (III)



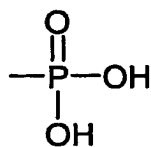
Komponente B kann auch ein Gemisch von Verbindungen sein, die aus Verbindungen der Formel (I), der Formel (II) und der Formel (III) ausgewählt sind.

- 5 In Formel (I) bedeutet R einen linearen oder verzweigten Alkylrest. Dieser Alkylrest enthält für den Fall, dass der unten genannte Rest R¹ eine Hydroxygruppe ist, 1 bis 7 Kohlenstoffatome. Falls R¹ Wasserstoff ist, enthält der Rest R 3 bis 7 Kohlenstoffatome.

Der Rest R¹ in Formel (I) steht für H oder OH.

In Formel (I) steht der Rest R² für den Rest

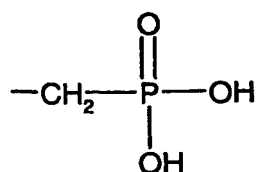
10



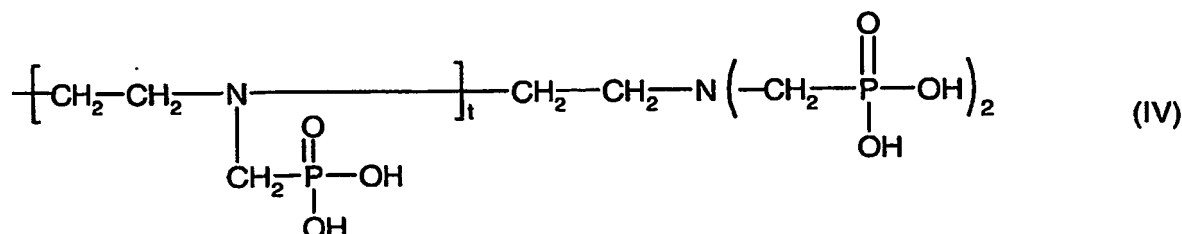
- 15 Der Rest R³ in Formel (I) kann für Wasserstoff stehen. Bevorzugt jedoch steht er für einen Rest R². Hierdurch lässt es sich erreichen, dass der Gehalt an Phosphor auf dem fertigen Faserprodukt höher ist als für den Fall R³=H, wodurch im Normalfall ein verbesserter Flammenschutz resultiert.

In Formel (II) kann y die Werte 0, 1 oder 2 annehmen. Vorzugsweise besitzt y den Wert 0, was analog zu dem oben geschilderten Fall in einer Erhöhung des Phosphorgehalts auf dem Faserprodukt resultiert.

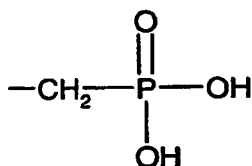
- 20 Alle in Verbindungen der Formel (III) anwesenden Reste R⁴ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für



oder für einen Rest der Formel (IV)



In dieser Formel (IV) steht t für 0 oder für eine Zahl von 1 bis 10. Vorzugsweise stehen 50 bis 100 % aller anwesenden Reste R⁴ für



5

Nicht alle in Komponente B vorliegenden Phosphonsäuren müssen in vollständig nicht-neutralisierter Form vorliegen. Vielmehr können in bis zu 50 % der vorliegenden, an Phosphor gebundenen, OH-Gruppen die sauren Wasserstoffatome durch Alkalimetall oder Ammoniumionen ersetzt sein. Vorzugsweise jedoch liegen alle Phosphonsäuren von Komponente B in vollständig nicht-neutralisierter Form vor, sodaß also alle OH-Gruppen in saurer Form vorliegen. Phosphonsäuren der Formeln (I), (II) und (III) sind marktübliche Produkte, z.B. Masquol P 210-1 der Firma Protex-Extrosa oder Briquest 301-50 A der Firma Rhodia oder die Produkte Cublen D50 (Fa. Zschimmer & Schwarz, DE), oder Diquet 2060 S (Fa. Solutia, Belgien). Phosphonsäuren der Formeln (I), (II) und (III) lassen sich nach aus der Literatur allgemein bekannten Methoden herstellen.

10

15

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B ein Gemisch aus Phosphonsäuren der Formel (I) und der Formel (II) ist, die beide in vollständig nicht-neutralisierter Form vorliegen.

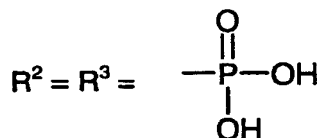
In einem solchen Gemisch kann das Mischungsverhältnis von Phosphonsäure der Formel (I) und Phosphonsäure der Formel (II) beliebige Werte annehmen. So kann das Gewichtsverhältnis der beiden Typen von Phosphonsäure Werte von 0 : 100 bis 100 : 0 annehmen. Gute Ergebnisse werden beispielsweise erzielt, wenn man als Komponente B ein Gemisch verwendet,

20

das 70 bis 95 Gew% an einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen der Formel (I) und 5 bis 30 Gew% an einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen der Formel (II) enthält. Besonders günstig ist es, hierbei eine Verbindung der Formel (I) zu verwenden, bei der

5 $R = CH_3$

$R^1 = OH$



10 und eine Verbindung der Formel (II) zu verwenden, bei der $y = 0$ ist.

Die Erfindung wird nunmehr durch Ausführungsbeispiele näher veranschaulicht.

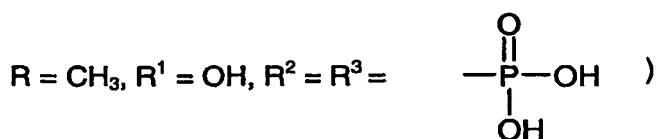
Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

1a) Herstellung eines Gemischs, das Komponente A enthält:

15 4,8 kg einer kommerziell erhältlichen wässrigen Lösung (LUPASOL® P, BASF, DE), die 50 Gew% Wasser und 50 Gew% Polyethylenimin enthält, wurden mit 4,8 kg Wasser und 0,35 kg einer 50 %igen wässrigen Lösung eines hydrolysierten Polymaleinsäureanhydrids gemischt. Das fertige Gemisch enthielt also etwa 24 Gew% Komponente A.

1b) Herstellung eines Gemischs, das Komponente B enthält.

20 9,2 kg einer wässrigen Lösung, die 40 Gew% Wasser und 60 Gew% einer Phosphonsäure der oben angegebenen Formel (I) (mit



25 enthielt, wurden mit 0,8 kg einer wässrigen Lösung vereinigt, die 50 Gew% Wasser und 50 Gew% einer Phosphonsäure der Formel (II) (mit $y = 0$) enthielt. Das fertige Gemisch enthielt also etwa 59 Gew% Komponente B.

1c) Behandlung von wässrigen Fasersuspensionen (= Vorstufen von Faserprodukten)

Es wurden zwei unterschiedliche wässrige Suspensionen hergestellt, welche Cellulosefasern enthielten (= Suspensionen 1 und 2).

Zur Herstellung von Suspension 1 wurden 10 g Faserrohmasse in 300 g Wasser bei Raumtemperatur unter Rühren aufgeschlämmt. (Die Faserrohmasse bestand aus etwa 90 Gew% Cellulosefasern und 10 Gew% Lignin). Anschließend wurde diese Aufschlämmung mit Wasser unter Rühren auf ein Gesamtgewicht von 1050 g verdünnt.

- 5 Zur Herstellung der Suspension 2 wurden 10 g einer Faserrohmasse mit 600 g Wasser unter Rühren aufgeschlämmt. (Diese Faserrohmasse bestand aus 70 – 75 Gew% Cellulosefasern und 25 – 30 Gew% Lignin).

Nach der Behandlung mit den Komponenten A und B, die unten beschrieben wird, wurden die aus den Suspensionen 1 und 2 erhaltenen Produkte folgendermaßen weiterbehandelt:

- 10 Zuerst wurden die Produkte über eine Nutsche abgesaugt und dabei abgepresst, wobei bereits ein erheblicher Teil des Wassers entfernt wurde. Anschließend wurden einige der Proben bei Raumtemperatur und einem Druck von 35 kp/cm² 3 Minuten lang gepresst und dann 20 Minuten bei 120°C getrocknet und dann 10 Minuten bei Raumtemperatur konditioniert. Einige andere Proben wurden nicht bei Raumtemperatur gepresst, sondern bei erhöhter Temperatur. Diese
- 15 Proben wurden anschließend nicht mehr getrocknet. An allen so erhaltenen Proben wurde anschließend das Gewicht bestimmt.

- Jeweils mehrere Proben der Suspension 1 und der Suspension 2 wurden vor dem Pressen mit Komponenten A und B behandelt, wobei die Komponente A in allen Fällen in Form des gemäß Beispiel 1a) erhaltenen Gemischs und Komponente B in Form des gemäß Beispiel 1b) erhaltenen Gemischs aufgebracht wurde. In allen Fällen wurde Komponente A früher als Komponente
- 20 B aufgebracht. Bei manchen Proben wurde zusätzlich noch Di-isooctylphosphat (DIOP) aufgebracht und zwar zeitlich vor dem Aufbringen von Komponente B.

- Außerdem wurde in 2 Fällen (= „Muster 1“ und „Muster 2“) nur entweder Komponente A oder Komponente B aufgebracht, die andere der beiden Komponenten wurde nicht verwendet. Die
- 25 Muster 1 und 2 sind demnach nicht-erfindungsgemäße Vergleichsproben.

- Die nachfolgende Tabelle gibt die verwendeten Mengen an Suspension 1 bzw. Suspension 2, die verwendeten Mengen an Komponenten A und B und ggf. DIOP wieder, sowie die Bedingungen des Preß- und Trockenvorgangs und das Gewicht der fertigen Faserplatten. Die in der rechten Spalte der Tabelle als „BZ“ bezeichnete Brennzeit stellt ein Maß für die flammhemmen-
- 30 de Wirkung der beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Kombination von Komponente A und Komponente B dar.

Die „BZ“ bezeichnet die Zeit in Sekunden, während der das betreffende Muster noch nachbrennt, nachdem es 15 Sekunden einer Flamme ausgesetzt war und diese Flamme dann entfernt wurde.

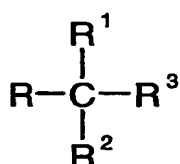
- 35 Ein höherer Wert für „BZ“ bedeutet also schlechtere flammhemmende Eigenschaften des Musters.

Muster	Fasersuspension		Menge an Gemisch Beispiel 1a (in g)	Menge an Gemisch Beispiel 1b (in g)	Menge DIOP (in g)	Pressen bei 35 kp/cm ²	Trocknung 20 Min. 120°C	Gewicht (in g) nach Pressen/ Trocknen	BZ (sec)
	Nr.	Menge (in g)							
1	1	1050	3,4	—	—	3 Min. RT	⊕	9,8	> 60
2	1	1050	—	2,4	—	3 Min. RT	⊕	9,4	> 60
3	1	1050	3,4	2,4	—	3 Min. RT	⊕	12,1	3
4	1	1050	3,4	2,4	—	3 Min. 140°C	⊖	12,5	0
5	1	1050	3,4	4,8	—	3 Min. RT	⊕	12,1	0
6	2	600	3,4	2,4	—	3 Min. RT	⊕	10,5	6
7	2	600	3,4	2,4	0,8	3 Min. RT	⊕	11,2	0

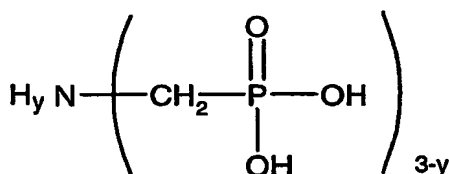
In der Spalte „Pressen“ bedeutet „RT“ Raumtemperatur. Wenn in der Spalte „Trocknung“ ein „⊕“ steht, wurde die angegebene Trocknung durchgeführt, „⊖“ bedeutet: keine Trocknung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Muster 3 bis 7 wesentlich bessere flammhemmende Eigenschaften zeigen als die Muster 1 und 2 (nicht-erfindungsgemäße Vergleichsversuche). Außerdem zeigt ein Vergleich der Muster 6 und 7, dass im Fall höherer Ligningehalte (Suspension 2) in der Fasersuspension ein Zusatz
5 von DIOP eine weitere Verbesserung bringen kann.

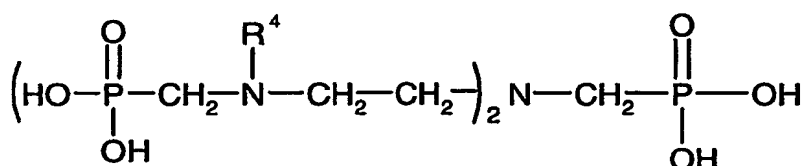
1. Verfahren zur flammhemmenden Ausrüstung eines Faserprodukts, welches 20 bis 100 Gew% Cellulosefasern enthält, bezogen auf das Gewicht des wasserfreien Faserprodukts, wobei man das Faserprodukt oder vorzugsweise eine Vorstufe davon nacheinander oder gleichzeitig mit einer Komponente A und einer Komponente B behandelt, wobei Komponente A ein verzweigtes Polyethylenimin ist, das primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen enthält und das ein Gewichtsmittel des Molgewichts im Bereich von 5.000 bis 1.500.000, vorzugsweise 10.000 bis 1.000.000, besitzt und bei dem das zahlenmäßige Verhältnis von sekundären Aminogruppen zu primären Aminogruppen im Bereich von 1,00 : 1 bis 2,50 : 1 und das zahlenmäßige Verhältnis von sekundären Aminogruppen zu tertiären Aminogruppen im Bereich von 1,20 : 1 bis 2,00 : 1 liegt, oder wobei Komponente A ein Gemisch solcher Polyethylenimine ist, wobei Komponente B eine Phosphonsäure der Formel (I), (II) oder der Formel (III) ist



(I)



(II)



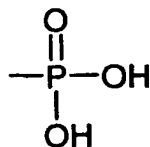
(III)

- wobei in den Formeln (I), (II) oder (III) in bis zu 50 % der an Phosphor gebundenen OH-Gruppen das Wasserstoffatom durch ein Alkalimetall oder eine Ammoniumgruppe substituiert sein kann, wobei jedoch vorzugsweise 100 % dieser OH-Gruppen in nicht-neutralisierter Form vorliegen, oder wobei Komponente B ein Gemisch von Verbindungen ist, die aus Verbindungen der Formel (I), (II) oder (III) ausgewählt sind, wobei y die Werte 0, 1 oder 2 annehmen kann und vorzugsweise den Wert 0 besitzt, R¹ für H oder OH steht,

R für einen linearen oder verzweigten Alkylrest steht, der 1 bis 7 Kohlenstoffatome enthält, wenn $R^1 = OH$ ist und 3 bis 7 Kohlenstoffatome enthält, wenn $R^1 = H$ ist

wobei

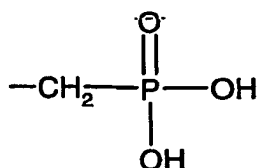
R^2 für



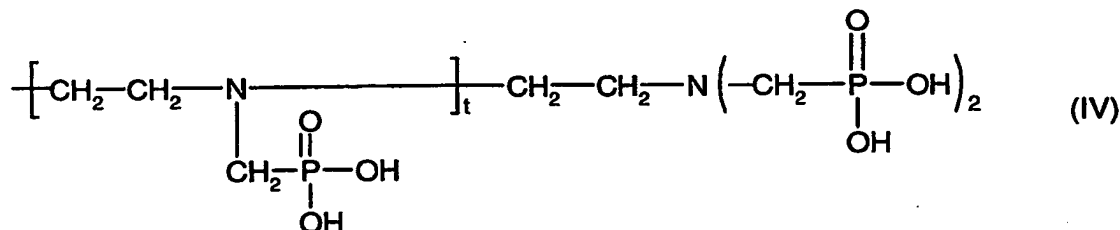
5 steht,

wobei R^3 für H oder R^2 , vorzugsweise für R^2 steht und wobei

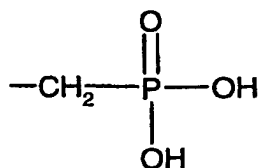
alle Reste R^4 unabhängig voneinander für H oder für



oder für einen Rest der Formel (IV) stehen



wobei es bevorzugt ist, wenn 50 bis 100 % aller anwesenden Reste R^4 für



10

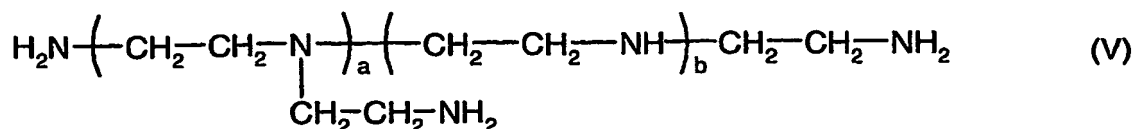
stehen,

wobei t 0 oder eine Zahl von 1 bis 10 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B ein Gemisch aus Phosphonsäuren der Formel (I) und der Formel (II) ist, die beide in vollständig nicht-neutralisierter Form vorliegen.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A ein Polyethylenimin ist, das durch Polymerisation von Ethylenimin gebildet wird und das folgende Struktur aufweist (Formel (V))



wobei die Polymerisation gegebenenfalls sauer katalysiert wird,

wobei die einzelnen Einheiten, welche tertiäre Aminogruppen enthalten und die einzelnen Einheiten, welche sekundäre Aminogruppen enthalten, beliebig über die Polymerkette verteilt sein können,

wobei

b größer als a ist und wobei a und b solche Werte besitzen, dass die in Anspruch 1 genannten Bedingungen für das Molekulargewicht und für die zahlenmäßigen Verhältnisse der Aminogruppen untereinander erfüllt sind

oder wobei Komponente A ein Gemisch solcher Polyethylenimine ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der auf das Faserprodukt oder auf dessen Vorstufe aufgetragenen Menge an Komponente A zur Menge an aufgetragener Komponente B im Bereich von 1 : 1,3 bis 1 : 4,0 liegt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A und/oder Komponente B in Form eines Gemischs auf das Faserprodukt oder auf eine Vorstufe davon aufgebracht werden, wobei das Gemisch neben Komponente A bzw. Komponente B noch Wasser enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorstufe des Faserprodukts als wässrige Suspension von Fasern vorliegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass weder Komponente A noch Komponente B Metalle oder Metallverbindungen enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich zu den Komponenten A und B noch Polymaleinsäure oder teilneutralisierte Polymaleinsäure und/oder ein Teilester der Orthophosphorsäure auf das Faserprodukt oder dessen Vorstufe aufgebracht wird.

Zusammenfassung

EPO - Munich
83
05. Dez. 2003

Bei Faserprodukten, welche 20 bis 100 Gew% Cellulosefasern enthalten, lassen sich flamm-
hemmende Eigenschaften dadurch erzielen, dass man auf die Faserprodukte oder auf Vorstu-
fen davon ein Polyethylenimin und eine Phosphonsäure aufbringt. Die Vorstufen der Faserpro-
5 dukte können wässrige Fasersuspensionen sein, welche zu Papier oder Faserpressplatten wei-
terverarbeitet werden.

PCT/EP2004/013357



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.